

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-150614

⑬ Int. Cl. 1
 H 01 F 41/22
 C 30 B 23/02

識別記号 廣内整理番号
 7354-5E
 6542-4G

⑭ 公開 昭和60年(1985)8月8日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 磁性薄膜の製造方法

⑯ 特 願 昭59-6134
 ⑰ 出 願 昭59(1984)1月17日

⑱ 発明者 五味 学 市川市菅野6-10-3
 ⑲ 発明者 阿部 正紀 東京都大田区西横町9-6-705
 ⑳ 出願人 日本板硝子株式会社 大阪市東区道修町4丁目8番地
 ㉑ 代理人 弁理士 土屋 勝 外1名

明細書

1. 発明の名称

磁性薄膜の製造方法

2. 特許請求の範囲

所定の基板上に非晶質の希土類鉄ガーネット薄膜を気相成長法により形成し、上記非晶質の希土類鉄ガーネット薄膜上に保護膜を形成し、次いで熱処理を行うことにより上記非晶質の希土類鉄ガーネット薄膜を結晶化させることを特徴とする磁性薄膜の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、磁性薄膜の製造方法に關し、より詳細には磁気記録及び光熱磁気記録材料として用いて好適な希土類鉄ガーネット薄膜の製造方法に関するものである。

近年、希土類鉄ガーネット $R_x(M_xFe_{2-x})_y$ (R: 希土類元素、M: Al³⁺、Ga³⁺、Sc³⁺、Ti⁴⁺、(Co²⁺+Ti⁴⁺)など) の R の一部を Bi で置換した鉄ガーネット $R_{1-x}Bi_x(M_xFe_{2-x})_y$ (Fe, R) の性質が注目されている。この Bi 置換希土類鉄ガーネットは、

R の一部を Bi で置換することにより、吸収係数 α をあまり大きくすることなくファラデー回転角 α_f を大きくすることができるという性質を有し、光熱磁気記録材料として一般に優れたものである。

このような性質を有する Bi 置換希土類鉄ガーネットの光熱磁気記録材料としての性能を高めるためには、Bi 置換量 x を大きくしてファラデー回転角 α_f を大きくすればよいが、従来の液相エピタキシャル法等の製造方法では Bi 置換量 x が大きい Bi 置換希土類鉄ガーネット薄膜を製造することは困難であった。

本発明者等は、特願昭58-216750号において、固溶限界 (十二面体位置の 50%) まで Bi が固溶している高濃度 Bi 置換希土類鉄ガーネット单結晶薄膜をスペッタリング法により GGG 基板上にエピタキシャル成長させることのできる磁性薄膜の製造方法を提案した。しかし、この製造方法は、用いることのできる基板が GGG 基板に限定されてしまう点で不利であるため、例えばガラス基板等 非晶質基板上に高濃度 Bi 置換希

土類鉄ガーネット薄膜を形成することできる製造方法が望まれていた。

このような要求は上記以外の 土類鉄ガーネット薄膜についても従来からあり、種々の試みがなされている。しかしながら、現在までに得られている薄膜はその面と平行な方向に磁化が存在する多結晶の固内磁化膜であり、磁気記録及び光熱磁気記録材料として好ましい垂直磁化膜は未だ得られていない。また特に Bi 置換希土類鉄ガーネット垂直磁化膜を非晶質基板上に形成する試みは全くなされていないのが現状である。

本発明は、上述の問題にかんがみ、良好な垂直磁化特性を有する Bi 置換希土類鉄ガーネット薄膜等の希土類鉄ガーネット薄膜を非晶質基板等の種々の基板上に形成することのできる磁性薄膜の製造方法を提供することを目的とする。

即ち、本発明に係る磁性薄膜の製造方法は、所定の基板上に非晶質の希土類鉄ガーネット薄膜を気相成長法により形成し、上記非晶質の希土類鉄ガーネット薄膜上に保護膜を形成し、次いで熱処

理を行うことにより上記非晶質の 土類鉄ガーネット薄膜を 晶化させるようとしている。このようにすることによって、結晶化のための熱処理による悪影響を防止することができ、極めて良好な垂直磁化特性を有する磁性薄膜を製造することができる。また磁性薄膜を形成すべき基板の材質を種々に選ぶことができるので、製造上極めて好都合である。

以下本発明に係る磁性薄膜の製造方法を $(Y, Bi)_x (Fe, Al)_y O_z$ で表される Bi 置換希土類鉄ガーネットの薄膜の製造に適用した一実施例につき図面を参照しながら説明する。なおこの $(Y, Bi)_x (Fe, Al)_y O_z$ は、イットリウム鉄ガーネット $Y_2 Fe_5 O_8$ (YIG) において、 Y の一部を Bi で置換すると共に Fe の一部を Al で置換したものであり、前者は吸収係数をあまり増大することなくファラデー回転角 θ_f を高め、後者は吸収係数を減少させると共に飽和磁化を小さくして垂直磁化膜を得られやすくし、またキュリー温度も下げることが知られている。

まず第1A図に示すように、高周波 (RF) スパッタリング装置のステンレス製の電極板 (試料台) 1の上に石英ガラス基板 2を設置すると共に、電極板 3に第1のターゲット 4を取り付ける。なおこの第1のターゲット 4は、組成式 $Bi_{2-x} Y_{1+x} Fe_{3-y} Al_{1+y} O_z$ で表される多結晶状の鉄ガーネットの円盤状の焼結体から成る。

次にスパッタリング装置内を所定の真空中に排気した後、このスパッタリング装置内に Ar と O₂との混合ガス (Ar : O₂ = 9 : 1) を 7 Pa 程度まで導入する。真空中が安定した状態で、電極板 1と電極板 3との間に所定の高周波電圧を印加してグロー放電を開始させる。この放電で生じたAr⁺イオンは第1のターゲット 4の表面をスパッタし、このスパッタにより上記第1のターゲット 4から Bi, Y, Fe, Al, O 等の原子が離脱する。これらの離脱した原子は、電極板 1を介してヒーター 5により例えば 440°C に加熱されている石英ガラス基板 2上に被り、こ 石英ガラス基板 2上に $(Y, Bi)_x (Fe, Al)_y O_z$ の非晶質薄膜 (以下薄膜

と称する) 6が形成される。なおスパッタに用いる電力を 110 W とし、またスパッタ時間を 2 時間 30 分とした場合、得られた薄膜 6の厚さは 0.8 μm であった。

次に第1B図に示すように、電極板 1に取り付けられている第1のターゲット 4を S1 0₁ から成る第2のターゲット 7と交換した後、再びスパッタリング装置内を所定の真空中に排気し、次にこのスパッタリング装置内に Ar と O₂との混合ガス (Ar : O₂ = 9 : 1) を 7 Pa 程度まで導入する。真空中が安定した状態で、電極板 1と電極板 3との間に所定の高周波電圧を印加してグロー放電を開始させる。この結果、薄膜 6上に S1 0₁ 膜 8が形成される。なおこの際、石英ガラス基板 2は室温に保持する。またスパッタに用いる電力を 200 W とし、またスパッタ時間を 30 分とした場合、得られた S1 0₁ 膜 8の厚さは 0.5 μm であった。

次に上述のように形成された石英ガラス基板 2、薄膜 6及び S1 0₁ 膜 8から成る三層構造の試料を

空気中において700℃、3時間の条件で熱処理して磁性薄膜の製造を終了する。

なお本実施例においては、 SiO_2 膜8から成る保護膜の存在によって上記熱処理中に薄膜6中に含有されているBi等の薄膜構成原子が外方磁場（アウトディフェージョン）すること及び膜回の荒れを防止することができると共に、薄膜6の結晶粒の成長を抑えることができる。

上述の実施例により製造された薄膜6の結晶性をX線回折により調べたところ、優勢方位のない多結晶であることが判明した。しかし、光学顯微鏡による観察の結果、多結晶であるにもかかわらず薄膜6は唐草模様状及びバブル状の磁区構造を有し、また次のような優れた特性を有する極めて良好な垂直磁化膜であることが測定によって明らかにされた。

即ち、第2図に示すように、膜回に垂直な方向の磁界Hに対する薄膜6のファラデー回転角 θ_f のヒステリシス特性を測定したところ、角形性が良好なループが得られ、磁気トルク測定から垂直

磁化膜であることが判明した。またファラデー回転角 θ_f は約1.5°と極めて大きく、また保磁力 H_c も約200Gsと十分に大きい。このように、薄膜6は磁気記録材料として極めて好ましい性質を有していることがわかる。なお第2図に示すような優れた特性を有する垂直磁化膜が得られることから、薄膜6中にはより大きな垂直磁気異方性を賦与するBiが固溶限界程度まで固溶していることが推定される。なお第2図において、ファラデー回転角 θ_f 測定用の光源としては、He-Neレーザー（波長6328Å）を用いた。また測定は、上記薄膜6に光を透過させて行った。

上述の実施例においては、薄膜6を形成すべき基板として石英ガラス基板2を用いたが他の種類のガラス基板等の非晶質基板を用いてもよいことは勿論、例えば金属、半導体、絶縁体等の結晶性基板を用いてもよい。また保護膜としては、例えば700℃程度の高温で薄膜6と反応しなければ SiO_2 膜8以外の膜でもよく、例えば ZnO 、 TiO_2 、 CaO 等の酸化物、 Si_3N_4 等の窒化物、 BeO 等、

CaF_2 等のフッ化物等の膜を用いてよい。なお保護膜の膜厚は500Å以上であるのが好ましい。

また上述の実施例においては、磁性薄膜及び保護膜を形成するのにスパック法を用いたが、例えば蒸着法、CVD法、イオシブレーティング法等の他の気相成長法を用いてもよい。なお保護膜（ SiO_2 膜、 TiO_2 膜等）はいわゆる熱分解塗付法によって形成することも可能である。ここで非晶質磁性薄膜の膜厚は5μm以下であるのが好ましい。

また非晶質磁性薄膜は粘土鉱物ガーネットであれば磁性薄膜となるが、十二面体位置の20%以上がBiに置換されたBi置換粘土鉱物ガーネットであれば磁気異方性が増し好ましい。

さらに上述の実施例においては、熱処理条件を700℃、3時間としたが、これに限定されるものでは勿論なく必要に応じて変更することができる。しかし、熱処理温度が低すぎると結晶化の程度が小さいので、500℃以上の温度で熱処理するのが好ましい。また薄膜6を形成するとき、基

板温度も実施例の温度に限定されるものではなく形成される薄膜6が非晶質であれば他の温度でもよいが、500℃以下であるのが好ましい。

なお上述の実施例においては、非晶質の粘土鉱物ガーネット薄膜の形成にスパック法を用い、その第1のターゲットの材料として組成式 $Bi_{1-x}Y_{1-x}Fe_{2x}Al_{2x}O_{12}$ で表される多結晶状の粘土鉱物ガーネットを用いたが、ターゲット組成はこれに限定されるものではなく、例えば上述の組成式に含まれる元素をそれぞれ含む混合物であってもよい。より一般的には、 $(Bi_{1-x})_x(M_{1-x})_x(O_{12})_x$ 、 $(Fe_{1-x})_x(M_{1-x})_x(O_{12})_x$ で表されるような少なくともBi原子、Fe原子及び粘土鉱物原子を含む酸化物から成る材料を用いることができる。ここで、 $0 < x \leq 3/2$ 、 $0 < y \leq 3/2$ 、 $0 < z < 5/2$ 、 $0 \leq w \leq 5/2$ である。またMはY、Sc等の粘土鉱元素であり、Mは Al^{3+} 、 Co^{2+} 、 Sc^{3+} 、 Ti^{4+} 、 $(Co^{2+} + Ti^{4+})$ 等である。

以上述べたように、本発明に係る磁性薄膜の製造方法によれば、得られる粘土鉱物ガーネット薄

特開昭60-150614(4)

膜は所定の基板上に形成された非品質の磁性薄膜ガーネット薄膜を熱処理により結晶化したものであり、またこの際この結晶化のための熱処理による影響を上記磁性ガーネット薄膜上に形成した保護膜により防止することができるので、極めて良好な垂直磁化特性を有する磁性薄膜を製造することができる。また磁性薄膜を形成すべき基板の材質を種々に選ぶことができるので、製造上極めて好都合である。

4. 図面の簡単な説明

第1A図及び第1B図は本発明に係る磁性薄膜の製造方法の一実施例をその実施に用いた高周波スパッタリング装置と共に工程順に示す断面図、第2図は本発明に係る磁性薄膜の製造方法の一実施例により製造された $(Y, Bi)_2(Fe, Al)_5O_{12}$ 薄膜のヒステリシス特性を示すグラフである。

なお図面に用いた符号において、

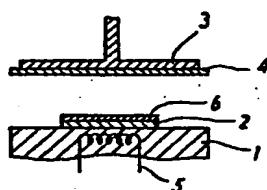
- 1 ----- 電極板(試料台)
- 2 ----- 石英ガラス基板
- 3 ----- 電極板

- 4 ----- 第1のターゲット
- 5 ----- ヒータ
- 6 ----- $(Y, Bi)_2(Fe, Al)_5O_{12}$ 薄膜
- 7 ----- 第2のターゲット
- 8 ----- SiO_2 薄膜

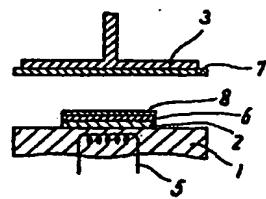
である。

代理人 土屋勝
常包芳男

第1A図



第1B図



第2図

